

PAT-NO: JP404020570A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04020570 A

TITLE: SILICONE RUBBER COMPOSITION EXCELLENT IN
PEELABILITY

PUBN-DATE: January 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ITO, HIDEYUKI

OBA, TOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIN ETSU CHEM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP02124915

APPL-DATE: May 15, 1990

INT-CL (IPC): C08L083/07, C08L083/05 , C09D005/20 , C09J007/02

US-CL-CURRENT: 528/15

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the title compsn. easily peelable at low and high speeds and giving a peeled film having a high residual adhesion rate by compounding an organopolysiloxane, an organohydrogenpolysiloxane, an arylated organopolysiloxane, and a specific catalyst.

CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by compounding an organopolysiloxane with a viscosity at 25°C of 50cP having no aryl group and at least two alkenyl groups directly attached the Si atoms in the molecule;

an **organohydrogenpolysiloxane** having no aryl group and at least two H atoms directly attached to the Si atoms in the molecule; an **organopolysiloxane of the formula (wherein R is H, alkenyl, alkyl, or aryl provided that at least one of Rs is H or alkenyl and that 0.5-30mol% of total Rs are aryl; and X is a positive integer) having a viscosity at 25°C of 50-1000000cP; and a platinum catalyst (e.g. a chloroplatinic acid). The compsn. is easily peelable at low and high speeds and gives a peeled film having a high residual adhesion rate of a peeled self-adhesive sheet.**

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-20570

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 83/07
83/05
C 09 D 5/20
C 09 J 7/02

識別記号

LRQ
PQT
JKV

庁内整理番号

6939-4J
7211-4J
6770-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 剥離性に優れたシリコーン組成物

⑯ 特 願 平2-124915

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発 明 者 伊 東 秀 行 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内⑲ 発 明 者 大 庭 敏 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコーン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

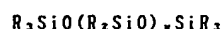
剥離性に優れたシリコーン組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 25℃における粘度が50センチポイズ

以上であって、分子中にアリール基を含有
しておらず且つ1分子中に少なくとも2個
のアルケニル基がケイ素原子に結合してい
るオルガノポリシロキサン、(B) 分子中にアリール基を含有しておらず且
つ1分子中に少なくとも2個の水素原子が
ケイ素原子に結合しているオルガノハイド
ロジェンポリシロキサン、

(C) 下記一般式、



式中、Rは水素原子、アルケニル基、アル
キル基及びアリール基からなる群より選択
された何れかを示し、複数のRの内、少な
くとも1個は水素原子又はアルケニル基で
あり、全Rの0.5～30モル%がアリール

基である、

Xは正の整数を示す、

で表わされ、25℃における粘度が50～
1,000,000センチポイズであるオルガノポ
リシロキサン、

(D) 白金族金属系触媒

を含有しているシリコーン組成物。

(2) 紙又はプラスチックフィルムからなる基材に、
請求項(1)に記載のシリコーン組成物の硬化塗膜が
形成されていることを特徴とする剥離紙。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は剥離性に優れたシリコーン組成物に関
し、より詳細には、低速及び高速剥離時に軽い剥
離力で剥離し得、かつ剥離された粘着シート等が
示す残留接着率が大いような剥離皮膜を与える
剥離紙用シリコーン組成物に関する。

(従来の技術)

従来、紙、加工紙、プラスチックフィルムなど
の基材と粘着性シートとの間の接着、固着を防止

することを目的として、基材面にシリコーン組成物の皮膜を形成して離型性を付与することが行われている。

この場合、基材面にシリコーン皮膜を形成する方法としては、①白金系化合物を触媒として、脂肪族不飽和基を含有するオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させて離型性皮膜を形成する方法、②有機すず化合物などの有機酸金属塩触媒を使用してオルガノポリシロキサンを縮合反応させて離型性皮膜を形成する方法などが知られている。これらの方法において使用するシリコーン組成物は、いずれも加熱によって皮膜を形成させる熱キュアタイプと称されるものであり、その性状によってトルエン等の有機溶剤に溶解した溶剤タイプ、これをエマルジョン化したエマルジョンタイプ、シリコーンのみからなる無溶剤タイプに分類される。

更に、アリアル基含有の非官能性オルガノポリシロキサンが添加された剥離紙用シリコーン組成物が知られており（特開昭60-133051号公報）、

物を提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

即ち本発明によれば、

(A) 25℃における粘度が50センチポイズ以上であって、分子中にアリアル基を含有しておらず且つ1分子中に少なくとも2個のアルケニル基がケイ素原子に結合しているオルガノポリシロキサン、

(B) 分子中にアリアル基を含有しておらず且つ1分子中に少なくとも2個の水素原子がケイ素原子に結合しているオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 下記一般式、



式中、Rは水素原子、アルケニル基、アルキル基及びアリアル基からなる群より選択された何れかを示し、複数のRの内、少なくとも1個は水素原子又はアルケニル基であり、全Rの0.5～30モル%がアリアル基である、

Xは正の整数を示す、

このシリコーン組成物は高速剥離時での軽剥離性に優れており、粘着紙製造における巻き戻し工程、粘着ラベルの製造におけるかす取り工程及びラベル貼付工程などにおける作業性を向上させるために有用なものとされている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、アリアル基含有の非官能性オルガノポリシロキサンが添加された剥離紙用のシリコーン組成物は、確かに剥離性には優れているものの、上記アリアル基含有オルガノポリシロキサンのブルーミングにより、剥離された粘着シートの残留接着率が大幅に低下してしまうという不利があった。即ち、剥離された粘着シートの接着性は、未使用の粘着シートのそれに比して著しく低いものになってしまうという問題を有しているのである。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低速及び高速の剥離時において軽剥離で、しかも剥離された粘着シートの残留接着率の低下が少ない優れた剥離皮膜を与える剥離紙用シリコーン組成

で表わされ、25℃における粘度が50～

1,000,000センチポイズであるオルガノポリシロキサン、

(D) 白金族金属系触媒

を含有しているシリコーン組成物が提供される、

(A) オルガノポリシロキサン

本発明のシリコーン組成物において、主成分である成分(A)のオルガノポリシロキサンは、分子中にアリアル基を含有しておらず且つケイ素原子に結合した有機基としてアルケニル基を含有している。

即ち、分子中にフェニル基、トリル基等のアリアル基を含有しているオルガノポリシロキサンを使用した場合には、例えば剥離される粘着シートの剥離力の大幅な低下を達成することができない不都合を生じる。

また前記アルケニル基は、1分子中に2個以上含まれ、特にケイ素原子に結合した全有機基当たり0.05～50モル%、更に好ましくは0.2～10モル%の割合で含まれていることが望ましい。アルケ

ニル基含有量があまりに少ないと実質的な硬化速度が得られない場合があり、またアルケニル基含有量があまりに多量であると、合成が困難となるばかりか特性上の利点もなく、さらに工業的見地からいっても経済的でない。このようなアルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が例示され、特にビニル基が好適である。

ケイ素原子に結合するビニル基以外の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した一価炭化水素基などが挙げられる。なお、特にケイ素原子に結合するアルケニル基以外の有機基は、全有機基に対して50モル%がメチル基であることが好ましい。

このオルガノポリシロキサンは実質的に直鎖状であることが望ましく、その末端は例えば水酸基、ビニル基、メチル基等の有機基であってもよいが好ましくはビニル基である。

更に、上記オルガノポリシロキサンは、形成さ

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、具体的に $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}$ 単位、 HSiO 単位、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 単位からなるホモポリマー又はコポリマーなどが例示され、これらは直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは25℃における粘度が10~500 cp、特に15~200 cpであることが好ましい。

本発明において、上述した成分(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、成分(A)のオルガノポリシロキサン中に含有されるアルケニル基量に応じて調整することが望ましく、通常は、硬化皮膜形成能及び剥離性能の面から、成分(A) 100重量部当たり 0.5~30重量部、特に1~10重量部の範囲とすることが好適である。

(C) アリール基含有オルガノポリシロキサン

本発明においては、上述した成分(A)及び(B)に加えて、成分(C)としてアリール基含有オルガノポリシロキサンを使用する。かかる成分(C)の

れる皮膜の性能上から25℃における粘度が50 cp (センチポイズ) 以上であり、オイル状からゴム状のいずれであってもよい。

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

本発明において使用する成分(B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、架橋剤として作用するものであり、その分子中の SiH 基が、前記成分(A)のオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合したアルケニル基に付加することによって、硬化皮膜が形成されるものである。

またこのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上有している。かかる水素原子の存在により、架橋剤として作用し得るからである。

オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子に結合した有機基は、アリール基でないことを除けば特に制限はなく種々の有機基であってもよいが、一般的には全有機基の内90モル%以上がメチル基であることが好適である。

配合によって、優れた剥離性並びに残留接着性が向上するものである。

このアリール基含有オルガノポリシロキサンは前記一般式(1)、即ち、



(式中、R 及び x は前述した通り)

で表わされる。

ここで前記一般式(1)について詳細に説明すると、ケイ素原子に結合した置換基 R は、水素原子；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；及びフェニル基、トリル基等のアリール基；から成る群より選択された何れかを示す。

また R 基全体の 0.5~30モル%、好ましくは1~20モル%がアリール基である。アリール基の割合が0.5モル%に満たないと軽剥離化効果が低くなり、30モル%を越えるとその効果は向上せず、ほぼ一定となるばかりか、残留接着性に悪影響を及ぼす。

更に、これら複数の R 基の内、少なくとも1個、

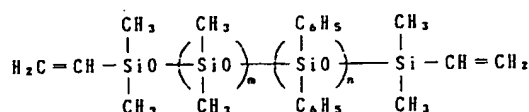
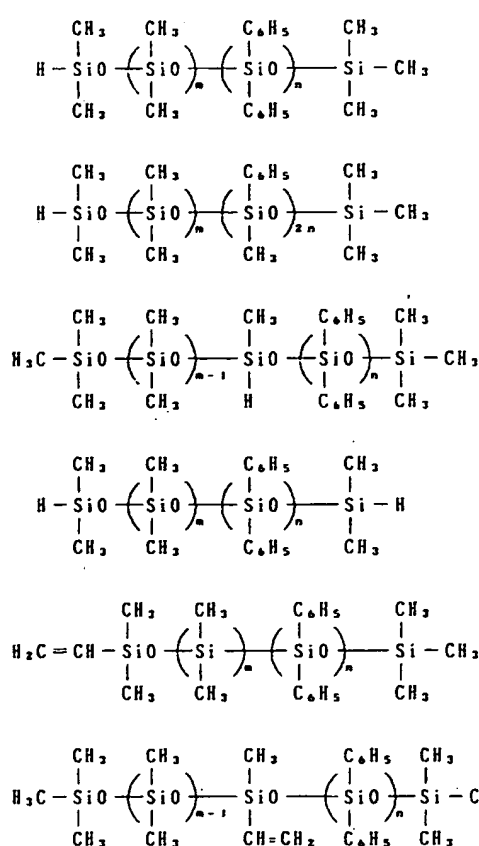
好ましくは1～10個、一層好ましくは1～5個が水素原子又はアルケニル基である。勿論、水素原子及びアルケニル基の両方を含むものであってよい。即ち、成分(C)のアリール基含有オルガノポリシロキサンは、この様な水素原子及び／又はアルケニル基を分子中に含んでいることにより、前記(A)及び(B)成分の付加硬化反応に際して、そのSiH基或いはアルケニル基も、成分(A)又は成分(B)中のアルケニル基若しくはSiH基と付加硬化反応し、このアリール基含有オルガノポリシロキサンが硬化皮膜中に組み込まれることとなる。この結果として、該アリール基含有オルガノポリシロキサンのブリードアウトが有効に抑制され、残留接着率の低下が有効に回避されるものである。また、シリコン塗工セバレータのエイジングにより上記した付加反応がさらに進行するため、シリコン移行性も向上する。本発明において、このアリール基含有オルガノポリシロキサン分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子及びアルケニル基の何れもが含まれていない場合に

は、軽剥離力の面では十分であっても、残留接着性が低下するという不都合を回避し得ない。またアリール基含有オルガノポリシロキサン中にこの様な水素原子及びアルケニル基の含有割合が前述した範囲よりも多く含まれていると、軽剥離効果の点で不満足なものとなるおそれがある。

上述した水素原子(SiH基)及びアルケニル基の結合位置は、任意であるが、軽剥離効果の点で、分子鎖末端、特に分子鎖末端の片側のみであることが望ましい。

また、上記式中のxはアリール基含有オルガノポリシロキサンの25℃における粘度が50～100万cp、特に200～10万cpとなるような整数であることが望ましい。アリール基含有オルガノポリシロキサンの粘度が50cp未満になると軽剥離効果が少なく、100万cpより大きいと高速剥離時における軽剥離化効果が得られない傾向にある。

この様なアリール基含有オルガノポリシロキサンの具体例を以下に例示する。



(但し、式中、m、nは25℃における粘度が50cp～100万cpとなる様な値を示し、好ましくは更に、下記式、

$$\frac{2n}{6+2m+2n} = 0.005 \sim 0.3$$

を満足する様な値である。)

上述したアリール基含有オルガノポリシロキサンの配合量は、成分(A)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり0.3～20重量部、特に0.5～10重量部の範囲とすることが好ましい。0.3重量部よりも少ないと軽剥離効果が十分でなくなるおそれがあり、20重量部を超えると、残留接着率及び硬化性に対して悪影響を及ぼす場合がある。

(D) 白金族金属系触媒

本発明においては、付加硬化反応を有効に進行させるために、従来この種の付加反応触媒として

公知の白金族金属系触媒を成分(D)として使用する。この様な触媒としては、具体的には、白金系、パラジウム系、ロジウム系の触媒があり、特に白金系触媒が好ましく、例えば塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液やアルデヒド溶液、塩化白金酸と各種オレフィン、ビニルシロキサンとの錯体などが挙げられる。

なお、白金族金属系触媒の添加量は触媒量とすればよいが、良好な硬化皮膜を得ると共に経済的な見地から、成分(A) 100重量部に対して白金族金属量として1~1,000 ppmの範囲とすることが望ましい。

他の配合剤

本発明の組成物には、上記成分以外にその他の任意成分を添加することができ、例えば白金系化合物の触媒活性を抑制する目的で各種有機窒素化合物、有機りん化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等の活性抑制剤等を必要に応じて添加してもよい。

シリコーン組成物の調製及び用途

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

なお、以下の例において部はいずれも重量部であり、粘度は25℃の値である。

また、シリコーン組成物の剥離力、残留接着率は下記方法により測定した。

<剥離力>

シリコーン組成物を薄膜状フィルム又はシート状の基材表面に所定量塗布し、所定温度の熱風式乾燥機中で所定時間加熱して硬化皮膜を形成させた後、この硬化皮膜面にアクリル系溶剤型粘着剤・オリバイン BPS-5127(東洋インキ製造製)又はアクリルエマルジョン型粘着剤・オリバイン BPW-3110H(東洋インキ製造製)を塗布して100℃で3分間加熱処理した。

次に、この処理面に秤量64g/m²の上質紙を貼り合わせ、25℃で20g/m²の荷重下に20時間エイジングさせた後、試料を5cm幅に切断し、引張り試験機を用いて180°の角度で剥離速度0.3 m/分、

本発明のシリコーン組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製される。混合方法に特に制限はないが、予じめ(A)~(C)成分を均一に混合した後に、成分(D)の白金族金属系触媒を添加することが好適である。

かくして調製されたシリコーン組成物は、これを、例えば紙、プラスチックフィルム等の基材に塗布し、次いで常法によって加熱硬化させて硬化塗膜を形成させることによって剥離紙として使用に供される。

(発明の効果)

本発明のシリコーン組成物は、剥離紙としての用途に極めて有用であり、この組成物を用いて形成された剥離紙は、低速及び高速での剥離時に軽く剥離できる上、残留接着率の低下が少ない剥離皮膜を与える。従って、本発明組成物を用いることにより、粘着紙製造における巻き戻し工程、粘着ラベルの製造におけるかす取り工程及びラベル貼付工程等の高速化が可能で、工程を合理化して作業性を向上させることができる。

60m/分で貼り合わせ紙を引張り、剥離するのに要する力(g)を測定した。

<残留接着率>

剥離力測定の場合と同様にして基材表面にシリコーン組成物の硬化皮膜を形成させた後、その表面にポリエステルテープ(商品名ルミラー31B日東電工製)を貼り合わせ、20g/m²の荷重をのせて70℃で20時間加熱エイジングした後、テープをはがし、ステンレス板に貼り付けた。

次に、このテープをステンレス板から180°の角度で剥離速度0.3 m/分ではがし、剥離するのに要する力(g)を測定する。またシリコーン硬化皮膜を貼り合わせていない未処理のテープをステンレス板から剥離するのに要する力(g)を測定し、これらの比をとって百分率で表わした。

(実施例1、比較例1、2)

成分(A)として分子鎖末端がジメチルビニル基で封鎖された粘度400 cpのジメチルポリシロキサン100部、成分(B)として分子鎖末端がトリメチルシリル基で封鎖され、ジメチルシロキサン

単位を20モル%含有する粘度が20cpのメチルヒドロジェンポリシロキサン 2.0部、成分(C)として末端がジメチルビニルシリル基、トリメチルシリル基でそれぞれ封鎖され、ジフェニルシロキサン単位を5モル%含有する粘度3,000 cpのメチルフェニルポリシロキサン 1.8部、及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.25部を混合して均一に攪拌し、更に白金とビニルシロキサンとの錯体を白金換算で100 ppm となるように添加してシリコーン組成物(イ)(実施例1)を調製した。

更に、成分(C)として末端をトリメチルシリル基で封鎖され、ジフェニルシロキサン単位を5モル%含有する粘度が3,000 cpのメチルフェニルポリシロキサンを用いた点を除けば、上記と同様にしてシリコーン組成物(ロ)(比較例1)を調製し、また成分(C)を全く添加しないことを除けば、実施例1と同様にしてシリコーン組成物(ハ)(比較例2)を調製した。

次に、シリコーン組成物(イ)～(ハ)をポリ

エチレンラミネート紙に塗布量が0.8 g/m²となるように塗工して140℃で30分間キュアーし、これらの剥離力及び残留接着率を測定した。

結果を第1表に示す。

第1表

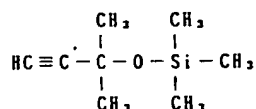
			実施例		比較例	
			1	1	2	
シリコーン組成物			イ	ロ	ハ	
剥離力 (g/5cm)	粘着剤	剥離速度(m/分)				
	BPS-5127	0.3	25	20	65	
		60	180	150	360	
	BPW-3110H	0.3	12	9	25	
		60	150	100	310	
残留接着率(%)			91	78	99	

第1表の結果より、成分(C)として末端がジメチルビニルシリル基で封鎖されていないアリール基含有オルガノポリシロキサンを配合した場合(比較例1)は残留接着率が低下し、成分(C)

を無添加の場合(比較例2)は大きな剥離力を要するが、本発明のシリコーン組成物(実施例1)は低速及び高速で軽く剥離でき、しかも残留接着率の低下が少ない剥離皮膜を与えることが確認された。

[実施例2、比較例3～6]

成分(A)として分子鎖末端がジメチルビニル基で封鎖され、メチルビニルシロキサン単位が1.5モル%のゴム状ポリジメチルシロキサン(トルエンで30%に溶解したときの粘度が5,000cp) 100部、成分(B)として末端がトリメチルシリル基で封鎖された20cpのメチルヒドロジェンポリシロキサン 2.4部、成分(C)として末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メチルヒドロジェンシロキサン単位を分子中に1個有し、さらに、ジフェニルシロキサン単位を3モル%含有する粘度が10,000cpのメチルフェニルポリシロキサン15部、下記式



で示されるアセチレン性不飽和基を有するケイ素化合物3部を混合し、有効成分が30%となるようにトルエンを用いて均一に溶解した後、これに白金とビニルシロキサンとの錯体を白金換算で100 ppm となるように添加してシリコーン組成物(ニ)を調製した(実施例2)。

更に、成分(C)として末端がトリメチルシリル基で封鎖され、ジフェニルシロキサン単位を3モル%含有する粘度が10,000cpのメチルフェニルポリシロキサン、末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メチルヒドロジェンシロキサン単位を分子中に1個有しジフェニルシロキサン単位を0.2モル%含有する粘度が10,000cpのメチルフェニルポリシロキサン、末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メチルヒドロジェンシロキサン単位を分子中に1個有しさらにジフェニルシロキサン単位を40モル%含有する粘度が10,000cpのメチルフェニルポリシロキサンをそれぞれ用いた以外は上記と同様にして、シリコーン組成物(ホ)、(ヘ)、(ト)を調製し、また成分(C)を添加しない以

外は上記と同様にしてシリコン組成物(チ)を調製した(比較例3~6)。

次に、これらシリコン組成物(ニ)~(チ)をポリエチレンラミネート紙に塗布量が 0.8 g/m^2 となるように塗工して 140°C で30分間キュアーし、これらの剥離力、残留接着率を測定した。

結果を第2表に示す。

第2表

シリコン組成物	実施例	比較例					
		3	4	5	6	チ	
剥離力 ($\text{g}/5\text{cm}$)	粘着剤	剥離速度 ($\text{m}/\text{分}$)					
		0.3					
		60					
		0.3					
		60					
	BPS-	28	24	45	110	60	
	5127	150	140	260	280	300	
	BPW-	15	13	30	42	38	
	3110H	130	120	240	300	250	
残留接着率 (%)		90	78	81	77	99	

第2表の結果より、成分(C)として末端がジメチルヒドロジェンシリル基で封鎖され、アリアル基を0.5~30モル%含有するオルガノポリシロキサンを配合した本発明組成物で調製した剥離紙は、低速及び高速での剥離時に軽剥離であり、かつ残留接着率の低下が少ないことがわかった。

代理人 弁理士 岩見谷 周志